

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/000140

JPOY/140

13. 1. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 4月10日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-106231  
Application Number:

[ST. 10/C]: [JP2003-106231]

出願人 出光興産株式会社  
Applicant(s):

REC'D 27 FEB 2004

WIPO

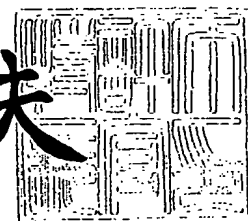
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3009025

【書類名】 特許願

【整理番号】 IK2403

【提出日】 平成15年 4月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H05B 33/00

【発明の名称】 芳香族アミン誘導体及びそれを用いた有機エレクトロル  
ミネッセンス素子

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1-2-8-0番地

【氏名】 舟橋 正和

【特許出願人】

【識別番号】 000183646

【氏名又は名称】 出光興産株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078732

【弁理士】

【氏名又は名称】 大谷 保

【選任した代理人】

【識別番号】 100081765

【弁理士】

【氏名又は名称】 東平 正道

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003171

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0000937

【包括委任状番号】 0000758

【プルーフの要否】 要

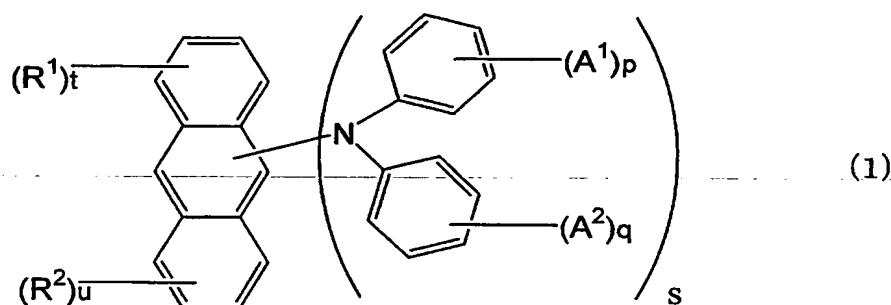
【書類名】 明細書

【発明の名称】 芳香族アミン誘導体及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) 表される芳香族アミン誘導体。

【化 1】



(式中、 $A^1 \sim A^2$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数 5 ～ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 5 ～ 50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 5 ～ 50 のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 10 のアルキルアミノ基、又はハロゲン原子を表し、 $p$  及び  $q$  はそれぞれ 1 ～ 5 の整数であり、 $s$  は 1 ～ 9 の整数である。 $p$ 、 $q$  がそれぞれ 2 以上の場合、複数の  $A^1$ 、 $A^2$  は、それぞれ同一でも異なってもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成していてもよい。ただし、 $A^1$  及び  $A^2$  の両方が水素原子である場合はない。

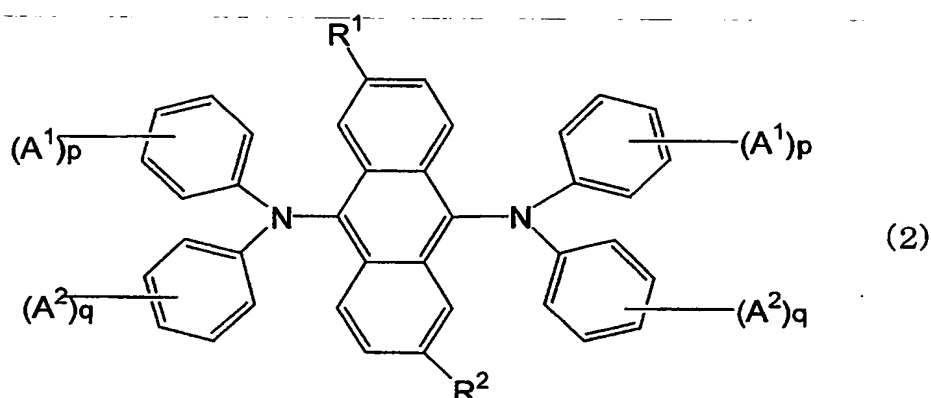
$R^1$  は、置換もしくは無置換の炭素数 3 ～ 10 の 2 級又は 3 級のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 3 ～ 10 の 2 級又は 3 級のシクロアルキル基を表し、 $t$  は 1 ～ 9 の整数である。 $t$  が 2 以上の場合、複数の  $R^1$  は同一でも異なってもよい。 $R^2$  は、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数 5 ～ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1

～10のアルコキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～10のアルキルアミノ基、又はハロゲン原子を表し、 $u$ は0～8の整数である。 $u$ が2以上の場合、複数の $R^2$ は同一でも異なっているもよい。

$s + t + u$ は2～10の整数である。)

【請求項2】 下記一般式(2)表される請求項1に記載の芳香族アミン誘導体。

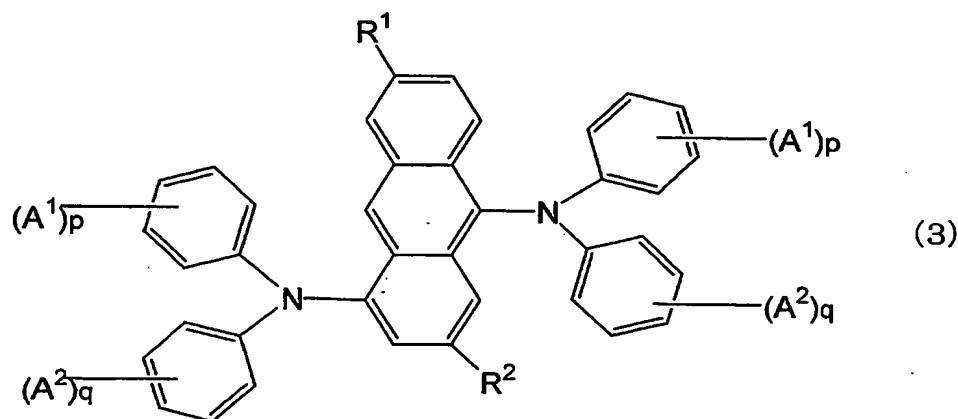
【化2】



(式中、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $R^1$ 及び $R^2$ は、前記と同じである。)

【請求項3】 下記一般式(3)表される請求項1に記載の芳香族アミン誘導体。

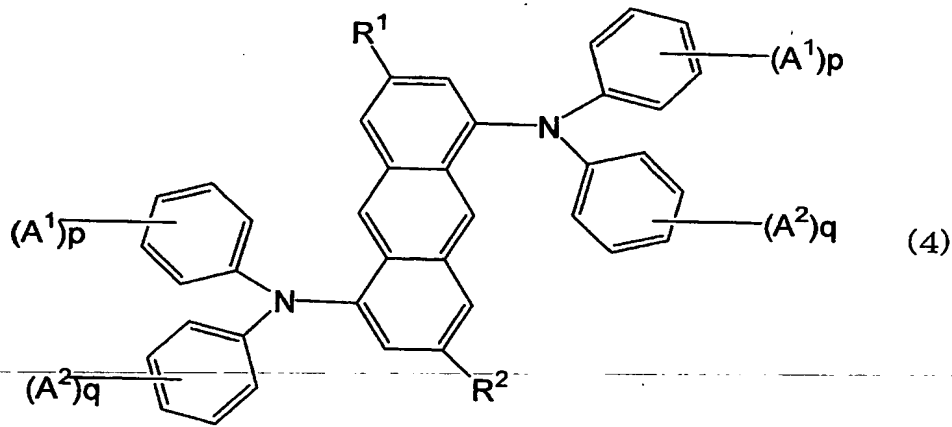
【化3】



(式中、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $R^1$ 及び $R^2$ は、前記と同じである。)

【請求項 4】 下記一般式 (4) 表される請求項 1 に記載の芳香族アミン誘導体。

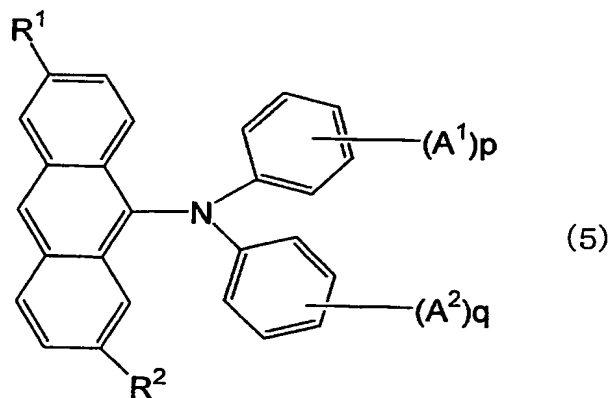
【化 4】



(式中、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $R^1$  及び  $R^2$  は、前記と同じである。)

【請求項 5】 下記一般式 (5) 表される請求項 1 に記載の芳香族アミン誘導体。

【化 5】



(式中、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $R^1$  及び  $R^2$  は、前記と同じである。)

【請求項 6】 陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも 1 層が、請求項 1 に記載の芳香族アミン誘導体を単独又は混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】 陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層から

なる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が、請求項 1 に記載の芳香族アミン誘導体を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な芳香族アミン誘導体及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、特に、発光輝度及び発光効率が高く、寿命が長い有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する新規な芳香族アミン誘導体に関するものである。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

有機エレクトロルミネッセンス素子（有機 EL 素子）は、電界を印加することより、陽極より注入された正孔と陰極より注入された電子の再結合エネルギーにより蛍光性物質が発光する原理を利用した自発光素子である。

イーストマン・コダック社の C. W. Tang らによる積層型素子による低電圧駆動有機 EL 素子の報告（C. W. Tang, S. A. Vanslyke, アプライドフィジックスレターズ（Applied Physics Letters）, 51 巻、913 頁、1987 年等）がなされて以来、有機材料を構成材料とする有機 EL 素子に関する研究が盛んに行われている。

Tang らは、トリス（8-ヒドロキシキノリノールアルミニウム）を発光層に、トリフェニルジアミン誘導体を正孔輸送層に用いた積層構造を採用している。積層構造の利点としては、発光層への正孔の注入効率を高めることができ、陰極より注入された電子をブロックして再結合により生成する励起子の生成効率を高めることができ、発光層内で生成した励起子を閉じ込めることができる等が挙げられる。この例のように有機 EL 素子の素子構造としては、正孔輸送（注入）層、電子輸送発光層の 2 層型、または正孔輸送（注入）層、発光層、電子輸送（注入）層の 3 層型等がよく知られている。こうした積層型構造素子では、注入された正孔と電子の再結合効率を高めるために、素子構造や形成方法に種々の工夫

がなされている。

### 【0 0 0 3】

発光材料としてはトリス（8-キノリノラート）アルミニウム錯体等のキレート錯体、クマリン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ビススチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体等の発光材料が知られており、それらからは青色から赤色までの可視領域の発光が得られることが報告されており、カラー表示素子の実現が期待されている（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3等）が、その発光効率や寿命が実用可能なレベルにまで到達せず不十分であった。

また、特許文献4には、アミノアントラセン誘導体を緑色発光材料として用いた素子が開示されている。しかしながら、この材料からは、長寿命かつ高効率発光が得られないことから、実用に供することができなかった。

近年、高輝度且つ長寿命の有機EL素子が開示あるいは報告されてはいるが、未だ必ずしも十分なものとはいえない。そのため、より優れた発光効率を有する有機EL素子用材料の開発が強く求められている。

### 【0 0 0 4】

#### 【特許文献1】

特開平8-239655号公報

#### 【特許文献2】

特開平7-138561号公報

#### 【特許文献3】

特開平3-200289号公報

#### 【特許文献4】

特開2001-207167号公報

### 【0 0 0 5】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、発光輝度及び発光効率が高く、寿命が長い有機EL素子及びそれを実現する新規な芳香族アミン誘導体を提供することを目的とするものである。



## 【0006】

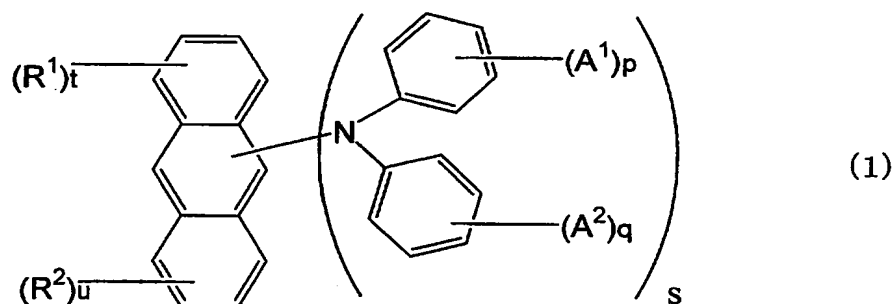
## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記の好ましい性質を有する有機EL素子用材料及びそれを使用した有機EL素子を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、下記一般式(1)で表される、置換アントラセン構造と置換基を有するベンゼン環で置換されたアミン構造が連結した芳香族アミン誘導体を用いることにより、その目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、下記一般式(1)表される芳香族アミン誘導体を提供するものである。

## 【0007】

## 【化6】



## 【0008】

(式中、 $A^1 \sim A^2$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～10のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数3～20のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～10のアルコキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～10のアルキルアミノ基、又はハロゲン原子を表し、 $p$  及び  $q$  はそれぞれ1～5の整数であり、 $s$  は1～9の整数である。 $p$ 、 $q$  がそれぞれ2以上の場合、複数の  $A^1$ 、 $A^2$  は、それぞれ同一でも異なってもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成していてもよい。ただし、 $A^1$  及び  $A^2$  の両方が水素原子である場合はない。

$R^1$  は、置換もしくは無置換の炭素数3～10の2級又は3級のアルキル基を

表し、 $t$  は 1～9 の整数である。 $t$  が 2 以上の場合、複数の  $R^1$  は同一でも異なってもよい。 $R^2$  は、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1～10 のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数 5～50 のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3～20 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～10 のアルコキシル基、置換もしくは無置換の核炭素数 5～50 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 5～50 のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1～10 のアルキルアミノ基、又はハロゲン原子を表し、 $u$  は 0～8 の整数である。 $u$  が 2 以上の場合、複数の  $R^2$  は同一でも異なってもよい。

( $s+t+u$  は 2～10 の整数である。)

#### 【0009】

また、本発明は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機 EL 素子において、該有機薄膜層の少なくとも 1 層が、前記芳香族アミン誘導体を単独又は混合物の成分として含有する有機 EL 素子を提供するものである。前記発光層が、前記芳香族アミン誘導体を単独又は混合物の成分として含有すると好ましい。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の新規な芳香族アミン誘導体は、上記一般式 (1) で表されるものである。

一般式 (1) において、 $A^1 \sim A^2$  は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1～10 (好ましくは、炭素数 1～6) のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数 5～50 (好ましくは、核炭素数 5～10) のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3～20 (好ましくは、核炭素数 5～10) のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1～10 (好ましくは、炭素数 1～6) のアルコキシル基、置換もしくは無置換の核炭素数 5～50 (好ましくは、核炭素数 5～10) のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 5～50 (好ましくは、核炭素数 5～20) のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数 1～10 (好ましくは、炭素数 1～6) のアルキルアミノ基、

又はハロゲン原子を表す。

【0011】

A<sup>1</sup> ~ A<sup>2</sup> の置換もしくは無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、2-フェニルイソプロピル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、 $\alpha$ -フェノキシベンジル基、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル基、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -メチルフェニルベンジル基、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジトリフルオロメチルベンジル基、トリフェニルメチル基、 $\alpha$ -ベンジルオキシベンジル基等が挙げられる。

A<sup>1</sup> ~ A<sup>2</sup> の置換もしくは無置換のアリール基としては、例えば、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、ビフェニル基、4-メチルビフェニル基、4-エチルビフェニル基、4-シクロヘキシルビフェニル基、ターフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、ナフチル基、5-メチルナフチル基、アントリル基、ピレニル基等が挙げられる。

【0012】

A<sup>1</sup> ~ A<sup>2</sup> の置換もしくは無置換のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルネル基、アダマンチル基等が挙げられる。

A<sup>1</sup> ~ A<sup>2</sup> の置換もしくは無置換のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、各種ペンチルオキシ基、各種ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

A<sup>1</sup> ~ A<sup>2</sup> の置換もしくは無置換のアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、トリルオキシ基、ナフチルオキシ基等が挙げられる。

A<sup>1</sup> ~ A<sup>2</sup> の置換もしくは無置換のアリールアミノ基としては、例えば、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジナフチルアミノ基、ナフチルフェニルアミノ基等が挙げられる。

A<sup>1</sup> ~ A<sup>2</sup> の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基としては、例えば、ジメ

チルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基等が挙げられる。

$A^1 \sim A^2$  のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

ただし、一般式 (1) において、 $A^1$  及び  $A^2$  の両方が水素原子である場合はない。

#### 【0013】

一般式 (1) において、 $p$  及び  $q$  はそれぞれ 1～5 の整数であり、1～3 であると好ましい。 $p$ ,  $q$  がそれぞれ 2 以上の場合、複数の  $A^1$ ,  $A^2$  は、それぞれ同一でも異なっているもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成しているもよい。また、 $s$  は 1～9 の整数であり、1～3 であると好ましい。

#### 【0014】

$R^1$  は、置換もしくは無置換の炭素数 3～10 の 2 級又は 3 級のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 3～10 の 2 級又は 3 級のシクロアルキル基を表す。

$R^1$  の置換もしくは無置換の炭素数 3～10 の 2 級又は 3 級のアルキル基としては、例えば、イソプロピル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ペンチル基、1-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、1, 1'-ジメチルペンチル基、1, 1'-ジエチルプロピル基、1-ベンジル-2-フェニルエチル基、1-メトキシエチル基、1-フェニル-1-メチルエチル基等が挙げられる。

$R^1$  の置換もしくは無置換の炭素数 3～10 の 2 級又は 3 級のシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルネン基、アダマンチル基等が挙げられる。

一般式 (1) において、 $t$  は 1～9 の整数であり、1～3 であると好ましい。 $t$  が 2 以上の場合、複数の  $R^1$  は同一でも異なっているもよい。

#### 【0015】

$R^2$  は、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数 1～10 のアルキル基（好ましくは、炭素数 1～6）、置換もしくは無置換の核炭素数 5～50 のアリール基（好ましくは、核炭素数 5～10）、置換もしくは無置換の核炭素数 3～20 の

シクロアルキル基（好ましくは、核炭素数5～10）、置換もしくは無置換の炭素数1～10のアルコキシル基（好ましくは、炭素数1～6）、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリールオキシ基（好ましくは、核炭素数5～10）、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリールアミノ基（好ましくは、核炭素数5～20）、置換もしくは無置換の炭素数1～10のアルキルアミノ基（好ましくは、炭素数1～6）、又はハロゲン原子を表す。

$R^2$  の置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシル基、アリールオキシ基、アリールアミノ基、アルキルアミノ基及びハロゲン原子の具体例としては、前記  $A^1 \sim A^2$  と同様のものが挙げられる。

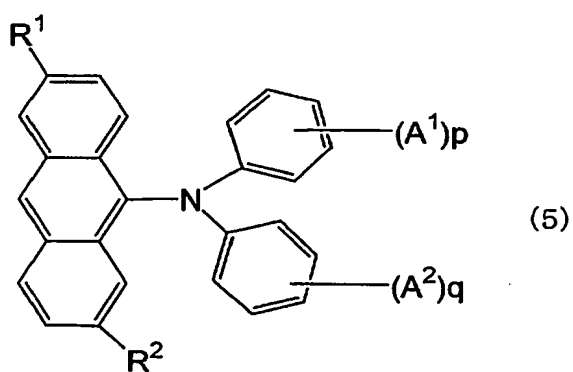
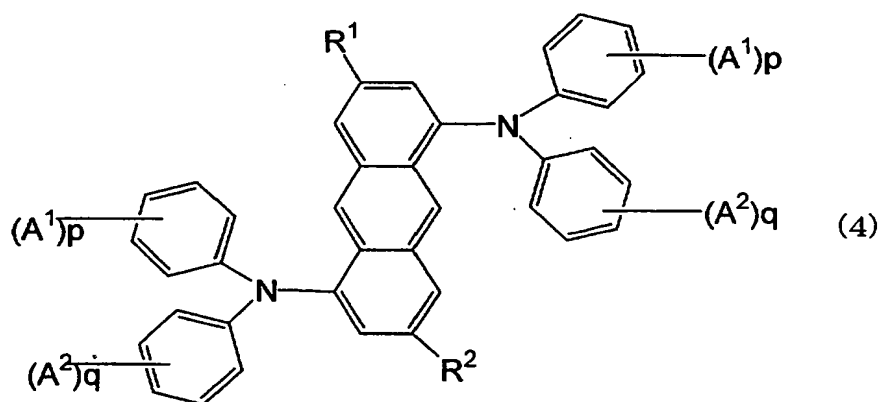
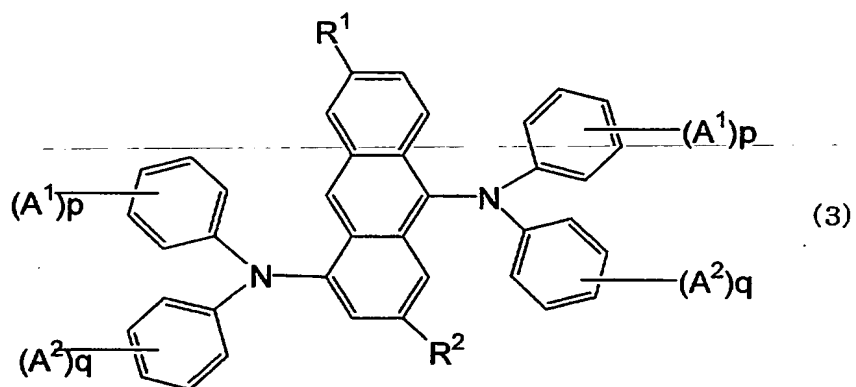
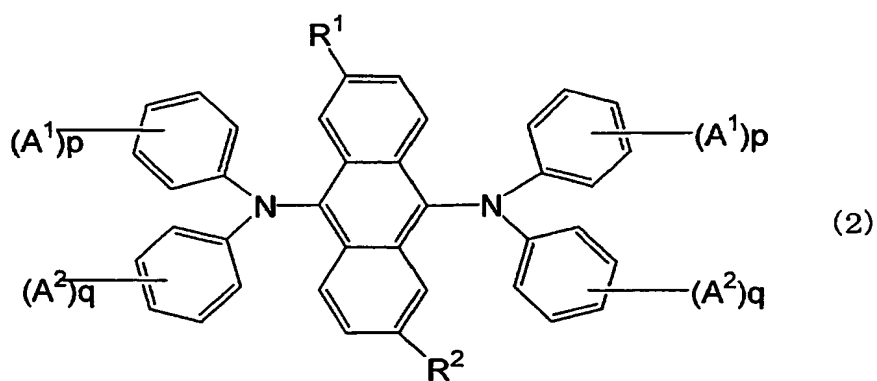
一般式 (1) において、 $u$  は0～8の整数であり、0～2であると好ましい。  
 $u$  が2以上の場合、複数の  $R^2$  は同一でも異なってもよい。

また、一般式 (1) において、 $s + t + u$  は2～10の整数であり、2～6であると好ましい。

#### 【0016】

また、本発明の一般式 (1) で表される構造としては、下記一般式 (2) ～ (5) のいずれかで表されるものであると好ましい。

#### 【化7】

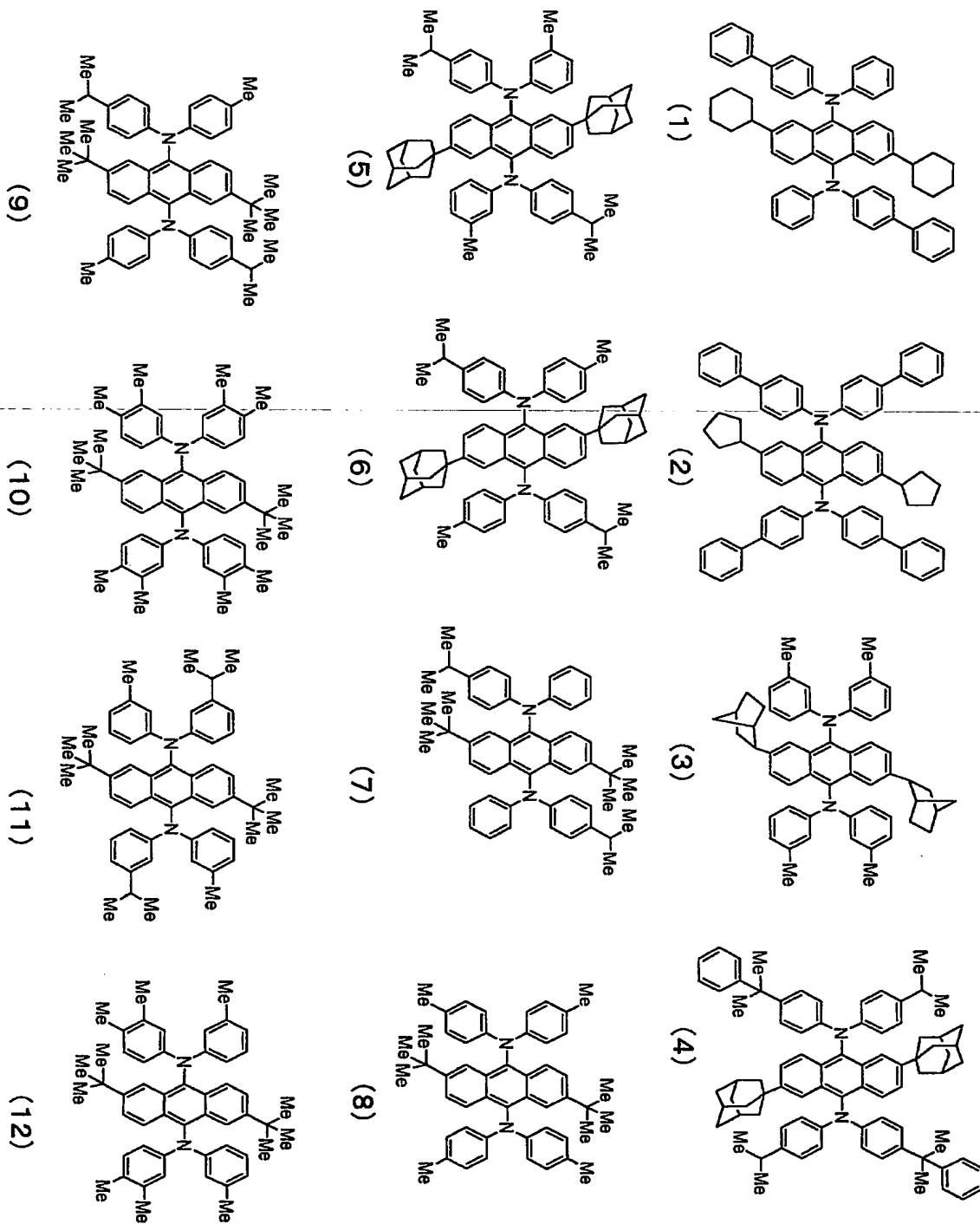


一般式 (2) ~ (5) 中、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $R^1$  及び  $R^2$  は、前記一般式 (1) と同じである。

【0017】

本発明の一般式 (1) ((2) ~ (5)) で表される芳香族アミン誘導体の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。なお、Me はメチル基を示す。

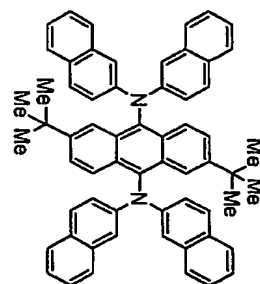
【化 8】



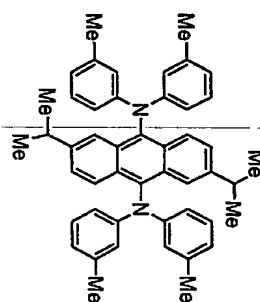
【0018】



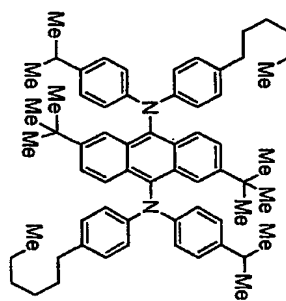
【化 9】



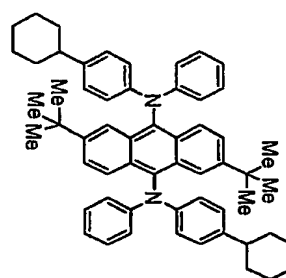
(13)



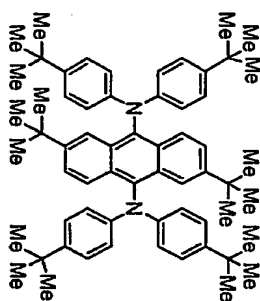
(14)



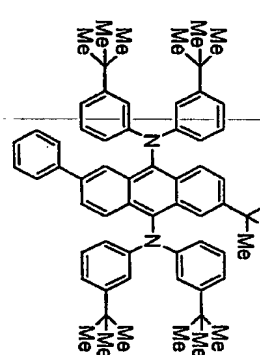
(15)



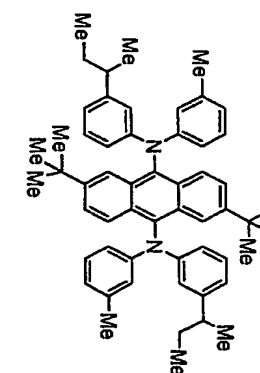
(16)



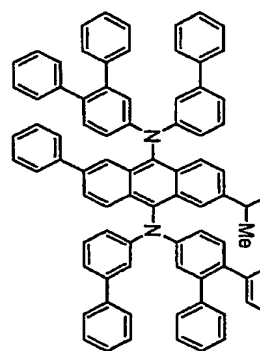
(17)



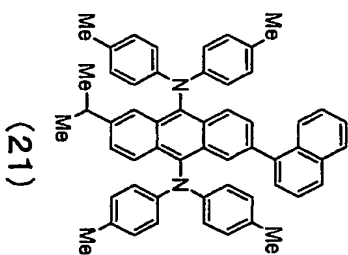
(18)



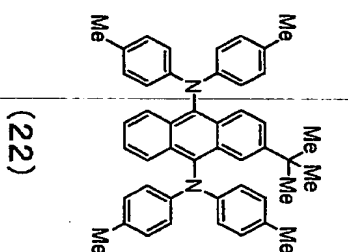
(19)



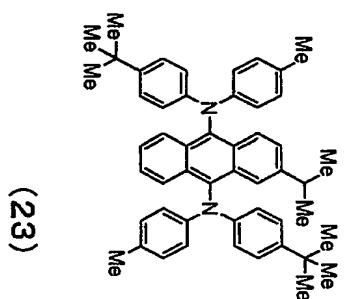
(20)



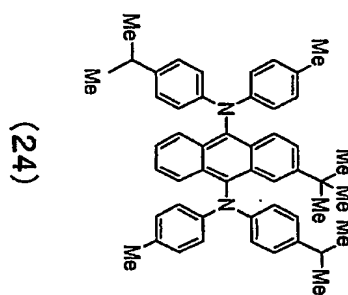
(21)



(22)



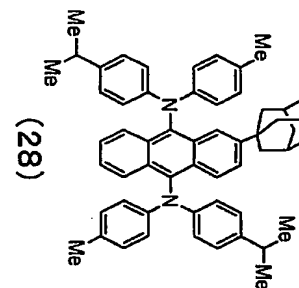
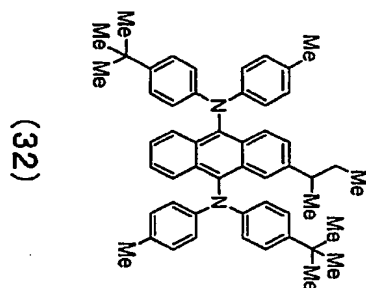
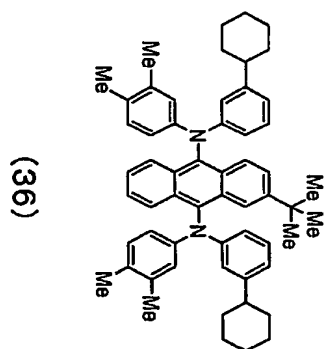
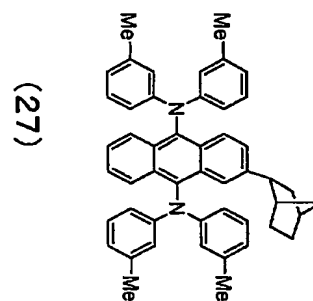
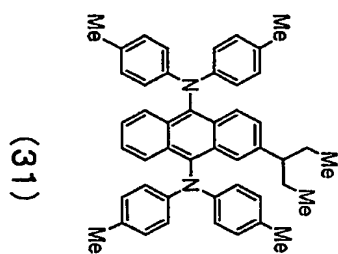
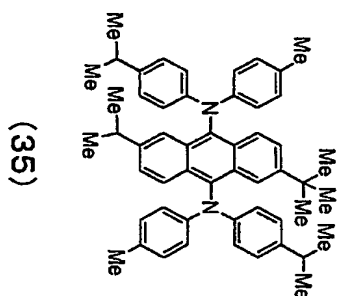
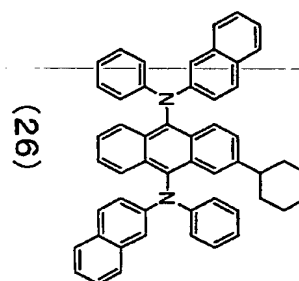
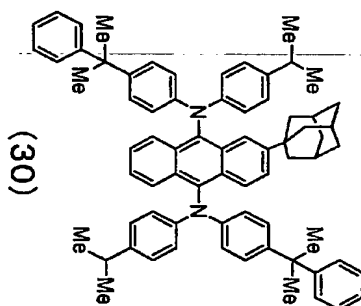
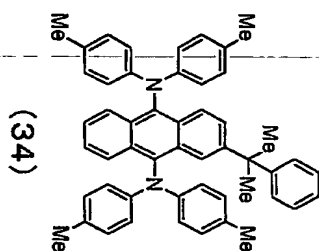
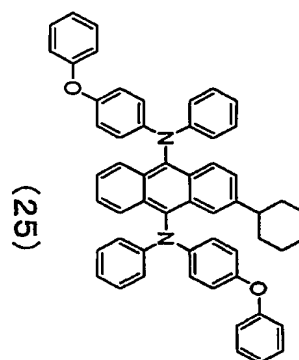
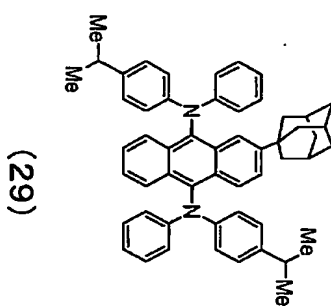
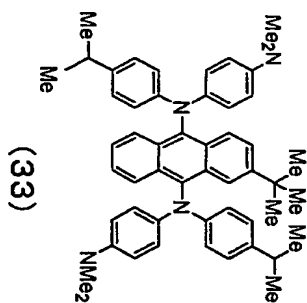
(23)



(24)

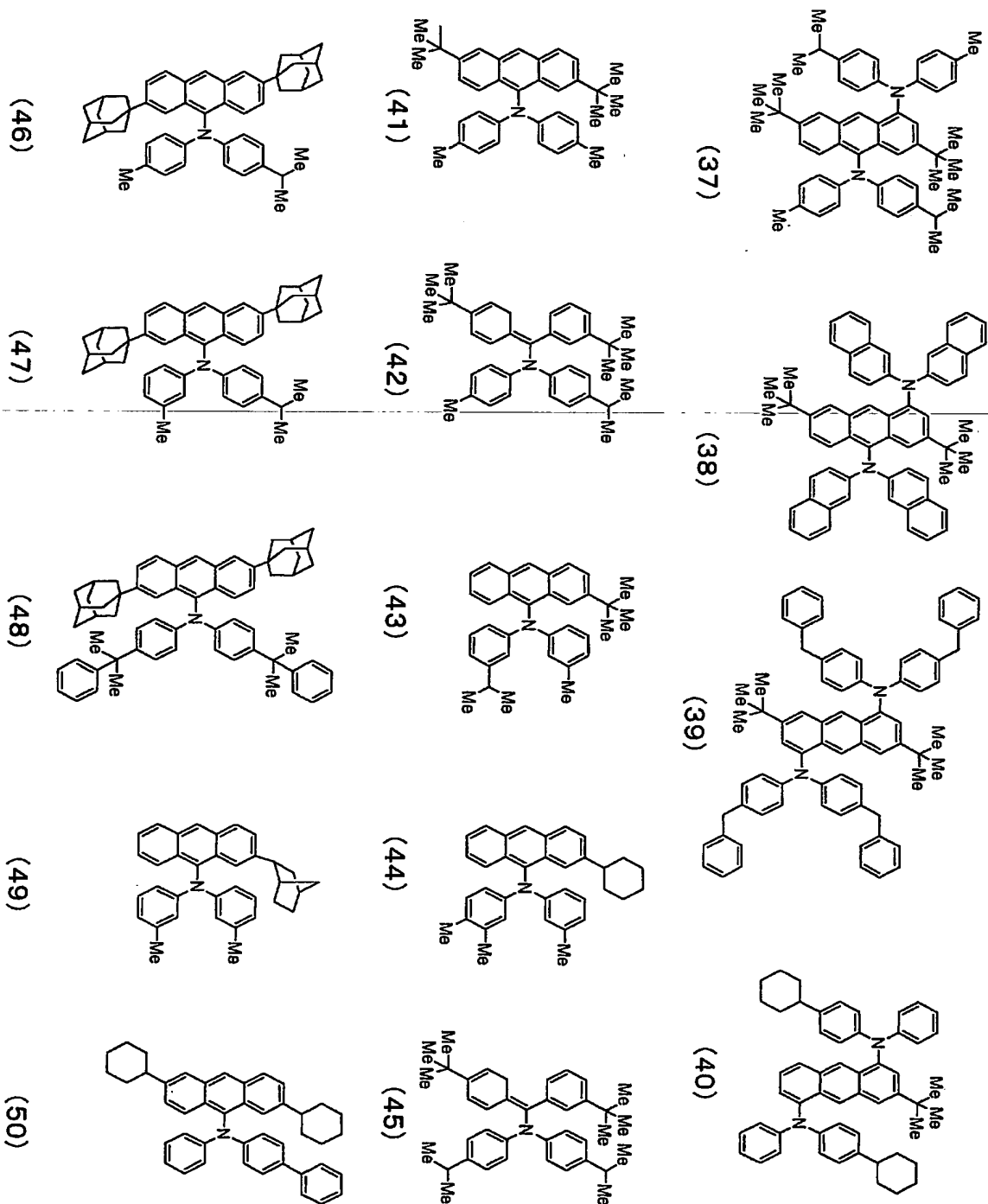
【0019】

【化10】



【0020】

## 【化11】



## 【0021】

本発明の一般式(1)で表される化合物は、置換アントラセン構造と置換基を有するベンゼン環で置換されたアミン構造が連結していることにより、化合物同

士の会合が防止されるため、寿命が長くなる。また、アントラセン骨格に嵩高い置換基である2級又は3級のアルキル基もしくはシクロアルキル基を持たせることでアミン構造との立体反発が大きくなるため、さらに寿命等の性能が向上する。また、固体状態で強い蛍光性を持ち、電場発光性にも優れ、蛍光量子効率が0.3以上である。さらに、金属電極又は有機薄膜層からの優れた正孔注入性及び正孔輸送性、金属電極又は有機薄膜層からの優れた電子注入性及び電子輸送性を併せて持ち合わせているので、有機EL素子用発光材料として有効に用いられ、さらに、他の正孔輸送性材料、電子輸送性材料又はドーピング材料を使用してもさしつかえない。

#### 【0022】

本発明の有機EL素子は、陽極と陰極間に一層又は多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、又は陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料又は電子注入材料を含有しても良い。一般式(1)の化合物は、高い発光特性を持ち、優れた正孔注入性、正孔輸送特性及び電子注入性、電子輸送特性を有しているので、発光材料として発光層に使用することができる。

本発明の有機EL素子においては、発光層が、本発明の有機EL素子用材料を0.1～20重量%含有すると好ましく、1～10重量%含有するとさらに好ましい。また、本発明の有機EL素子用材料は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力及び電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することができるので、本発明の発光材料のみで発光層を形成することも可能である。

多層型の有機EL素子としては、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)等の多層構成で積層したものが挙げられる。

#### 【0023】

発光層には、必要に応じて、本発明の一般式(1)の化合物に加えてさらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝

度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせ使用することができる。また、ドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や青色の発光を得ることもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層又は金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

#### 【0024】

一般式(1)の化合物と共に発光層に使用できる発光材料又はドーピング材料としては、例えば、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0025】

正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層又は電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、

テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、及びポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0026】

本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体及びフタロシアニン誘導体である。

芳香族三級アミン誘導体としては、例えば、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - (3 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N, N', N' - (4 - メチルフェニル) - 1, 1' - フェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N, N', N' - (4 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジナフチル - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N' - (メチルフェニル) - N, N' - (4 - n - プチルフェニル) - フェナントレン - 9, 10 - ジアミン、N, N - ビス (4 - ジ - 4 - トリルアミノフェニル) - 4 - フェニル - シクロヘキサン等、又はこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーであるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0027】

フタロシアニン (Pc) 誘導体としては、例えば、H<sub>2</sub>Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl<sub>2</sub>SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体及びナフタロシアニン誘導体であるが、これらに限定されるものではない。

また、本発明の有機EL素子は、発光層と陽極との間に、これらの芳香族三級アミン誘導体及び／又はフタロシアニン誘導体を含有する層、例えば、前記正孔

輸送層又は正孔注入層を形成してなると好ましい。

#### 【0028】

電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

#### 【0029】

本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物及び含窒素五員環誘導体である。

金属錯体化合物としては、例えば、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0030】

また、含窒素五員誘導体としては、例えば、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサゾール、ジメチルPOP O

P、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-トリアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0031】

本発明の有機EL素子においては、発光層中に、一般式(1)の化合物の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料及び電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

#### 【0032】

有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等及びそれらの合金、ITO基板、NE SA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム、フッ化リチウム等及びそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシ



ウム／銀、マグネシウム／インジウム、リチウム／アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極及び陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

#### 【0033】

有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板及び透明性樹脂フィルムがある。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレン－パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレン－エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

#### 【0034】

本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nm～10  $\mu$ mの範囲が適しているが

、10 nm～0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

#### 【0035】

湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解又は分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂及びそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げられる。

#### 【0036】

以上のように、有機EL素子の有機薄膜層に本発明の芳香族アミン誘導体を用いることにより、寿命が長く、発光効率及び発光輝度の高い有機EL素子を得ることができる。

本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビのフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。また、本発明の材料は、有機EL素子だけでなく、電子写真感光体、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等の分野においても使用できる。

#### 【0037】

##### 【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

##### 合成例1（化合物（6）の合成）

アルゴン気流下冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、2，6-ジ（1-アダマンチル）アントラセン6.0 g（10 mmol）、4-イソプロピルフェニル-p-トリルアミン5.6 g（25 mmol）、酢酸パラジウム0.

0.3 g (1.5 mmol)、トリ-*t*-ブチルホスフィン 0.06 g (3 mmol)、*t*-ブトキシナトリウム 2.4 g (25 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱撹拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン 50 ミリリットル、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末 7.2 g を得た。このものは、NMR スペクトル (図 1 参照) 及び FD-MS (フィールドディソープションマスマススペクトル) の測定により、化合物 (6) と同定した (収率 82%)。

なお、NMR スペクトルは、溶媒が CDCl<sub>3</sub>、(株) 日立製作所製 R-1900 (90 MHz) フーリエ変換核磁気共鳴装置にて測定した。

#### 【0038】

##### 合成例 2 (化合物 (7) の合成)

アルゴン気流下冷却管付き 300 ミリリットル三口フラスコ中に、2, 6-ジ-*t*-ブチルアントラセン 4.5 g (10 mmol)、4-イソプロピルジフェニルアミン 5.2 g (25 mmol)、酢酸パラジウム 0.03 g (1.5 mmol)、トリ-*t*-ブチルホスフィン 0.06 g (3 mmol)、*t*-ブトキシナトリウム 2.4 g (25 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱撹拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン 50 ミリリットル、メタノール 100 ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末 6.0 g を得た。このものは、NMR スペクトル (図 2 参照) 及び FD-MS の測定により、化合物 (7) と同定した (収率 85%)。なお、NMR スペクトルは、合成例 1 と同様の条件にて測定した。

#### 【0039】

##### 合成例 3 (化合物 (8) の合成)

アルゴン気流下冷却管付き 300 ミリリットル三口フラスコ中に、2, 6-ジ-*t*-ブチルアントラセン 4.5 g (10 mmol)、*p*、*p'*-ジトリルアミン 4.9 g (25 mmol)、酢酸パラジウム 0.03 g (1.5 mmol)、トリ-*t*-ブチルホスフィン 0.06 g (3 mmol)、*t*-ブトキシナトリウム 2.4 g (25 mmol)、乾燥トルエン 100 ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱撹拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン 5

0ミリリットル、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末6.3 gを得た。このものは、NMRスペクトル（図3参照）及びFD-MSの測定により、化合物（8）と同定した（収率93%）。なお、NMRスペクトルは、合成例1と同様の条件にて測定した。

#### 【0040】

##### 合成例4（化合物（9）の合成）

アルゴン気流下冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、2,6-ジ-*t*-ブチルアントラセン4.5 g（10 mmol）、4-イソプロピルフェニル-*p*-トリルアミン5.6 g（25 mmol）、酢酸パラジウム0.03 g（1.5 mol-%）、トリ-*t*-ブチルホスフィン0.06 g（3 mol-%）、*t*-ブトキシナトリウム2.4 g（25 mmol）、乾燥トルエン100ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱撹拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン50ミリリットル、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末7.0 gを得た。このものは、NMRスペクトル（図4参照）及びFD-MSの測定により、化合物（9）と同定した（収率95%）。なお、NMRスペクトルは、合成例1と同様の条件にて測定した。

#### 【0041】

##### 実施例1

25×75×1.1 mmサイズのガラス基板上に、膜厚120 nmのインジウムスズ酸化物からなる透明電極を設けた。このガラス基板に紫外線及びオゾンを照射して洗浄したのち、真空蒸着装置にこの基板を設置した。

まず、正孔注入層として、N', N'-ビス[4-(ジフェニルアミノ)フェニル]-N', N'-ジフェニルビフェニル-4, 4'-ジアミンを60 nmの厚さに蒸着したのち、その上に正孔輸送層として、N, N, N', N'-テトラキス(4-ビフェニル)-4, 4'-ベンジジン(4, 4'-ベンジジン)を20 nmの厚さに蒸着した。次いで、10, 10'-ビス[1, 1', 4', 1'']-テルフェニル-2-イル-9, 9'-ビアントラセニルと上記化合物(6)とを、重量比40:3で同時蒸着し、厚さ40 nmの発光層を形成した。

次に、電子注入層として、トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム

を 20 nm の厚さに蒸着した。次に、フッ化リチウムを 1 nm の厚さに蒸着し、次いで、アルミニウムを 150 nm の厚さに蒸着した。このフッ化リチウム／アルミニウム膜は陰極として機能する。このようにして有機 EL 素子を作製した。

得られた有機 EL 素子に通電試験を行ったところ、電圧 7.0 V、電流密度 10 mA/cm<sup>2</sup>にて、発光効率 20 cd/A、発光輝度 2011 cd/cm<sup>2</sup>の緑色発光（発光極大波長：530 nm）が得られた。また、初期輝度 3000 cd/cm<sup>2</sup>で直流の連続通電試験を行ったところ、半減寿命は 4500 時間であった。

#### 【0042】

##### 実施例 2

実施例 1 において、化合物（6）の代わりに化合物（9）を用いた以外は同様にして有機 EL 素子を作製した。

得られた有機 EL 素子に通電試験を行ったところ、電圧 7.5 V、電流密度 10 mA/cm<sup>2</sup>にて、発光効率 19 cd/A、発光輝度 1914 cd/cm<sup>2</sup>の緑色発光（発光極大波長：527 nm）が得られた。また、実施例 1 と同様にして連続通電試験を行ったところ、半減寿命は 4000 時間であった。

#### 【0043】

##### 比較例 1


実施例 1 において、化合物（6）の代わりに 9,10-ビス（ジフェニルアミノ）アントラセンを用いて、有機 EL 素子を作製した。

得られた有機 EL 素子に通電試験を行ったところ、電圧 6.8 V、電流密度 10 mA/cm<sup>2</sup>にて、発光効率 9 cd/A、987 cd/cm<sup>2</sup>の黄色発光（発光極大波長：555 nm）が得られた。また、実施例 1 と同様にして連続通電試験を行ったところ、半減寿命は 1500 時間と短かった。

#### 【0044】

##### 【発明の効果】

本発明の新規な芳香族アミン誘導体を発光材料として使用した有機 EL 素子は、低い印加電圧で実用上十分な発光輝度が得られ、発光効率が高く、長時間使用しても劣化しづらく寿命が長い。このため、本発明の有機 EL 素子は、実用性が



高く、各種電子機器の光源等として極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の芳香族アミン誘導体の一例である化合物（6）の NMR スペクトルを示す図である。

【図 2】 本発明の芳香族アミン誘導体の一例である化合物（7）の NMR スペクトルを示す図である。

【図 3】 本発明の芳香族アミン誘導体の一例である化合物（8）の NMR スペクトルを示す図である。

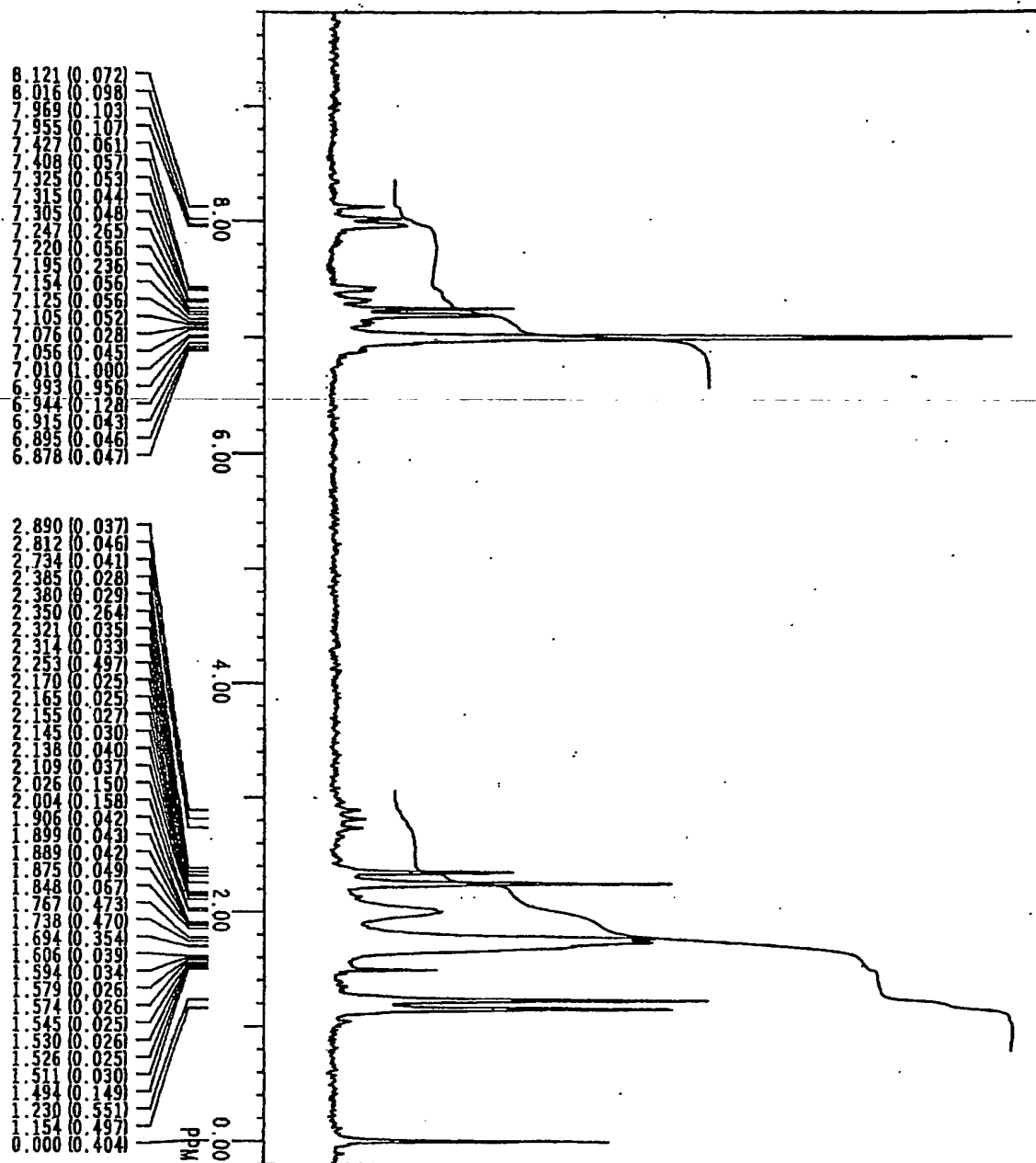
【図 4】 本発明の芳香族アミン誘導体の一例である化合物（9）の NMR スペクトルを示す図である。

---

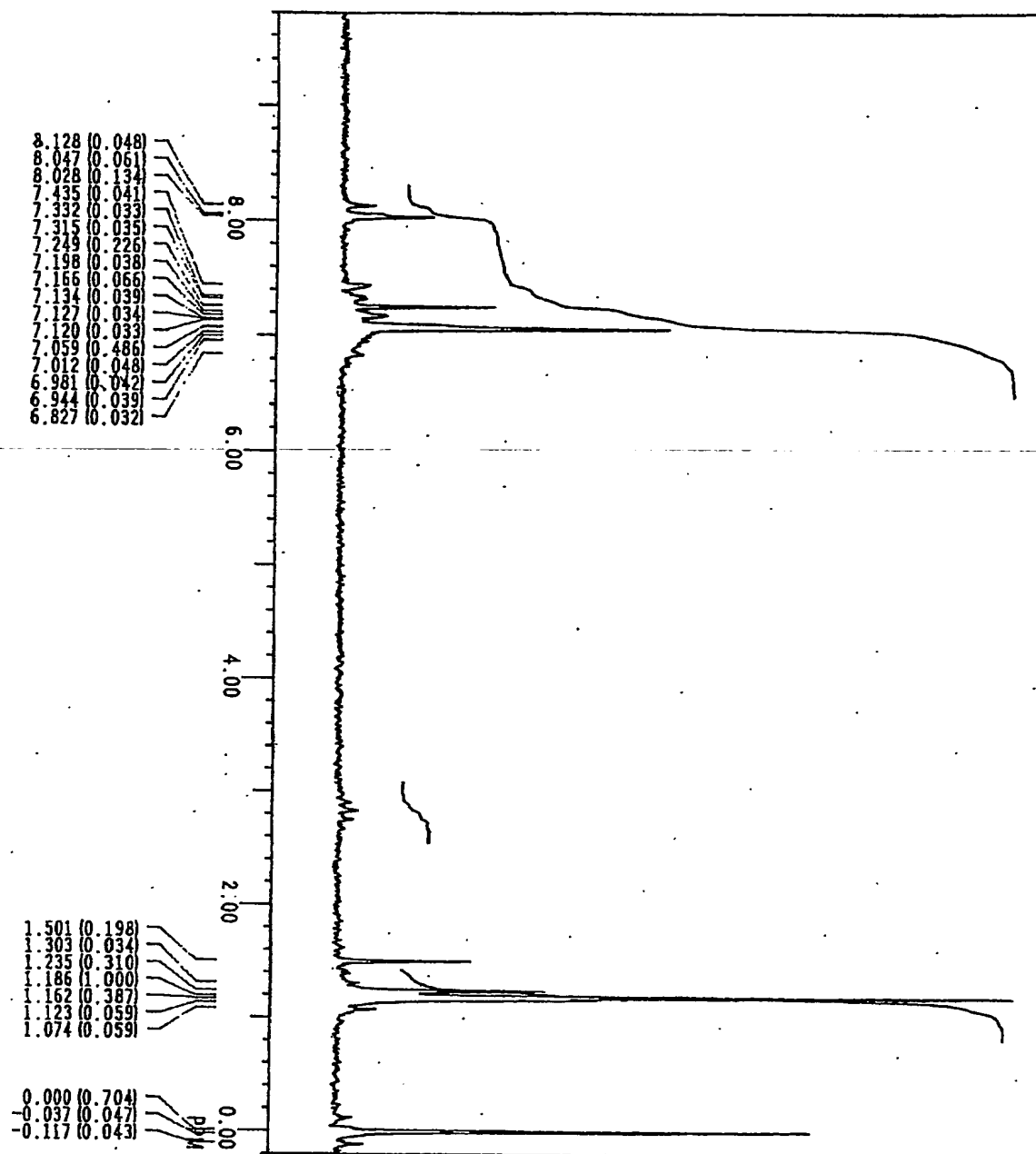
【書類名】

図面

【図 1】

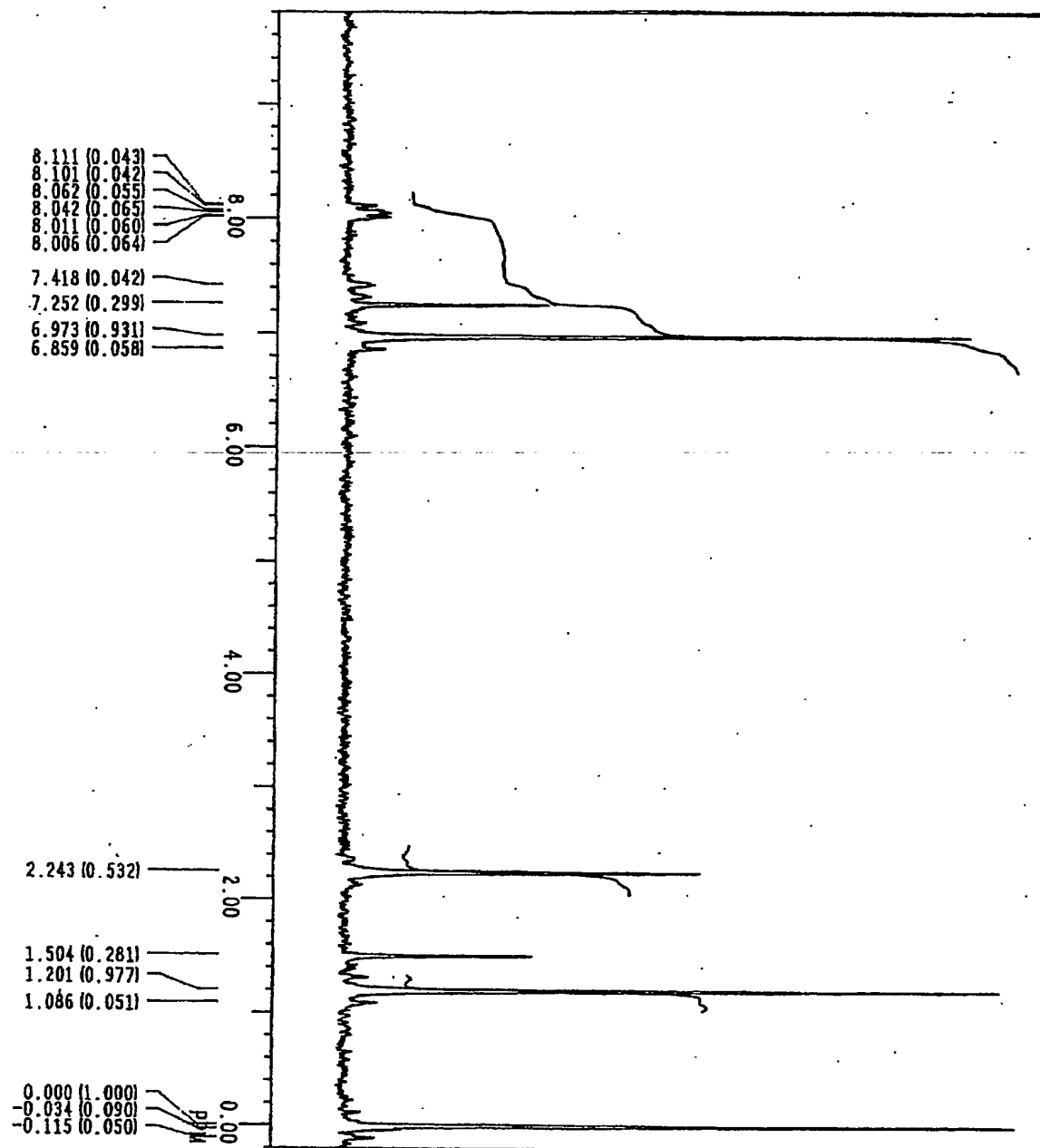


【図 2】

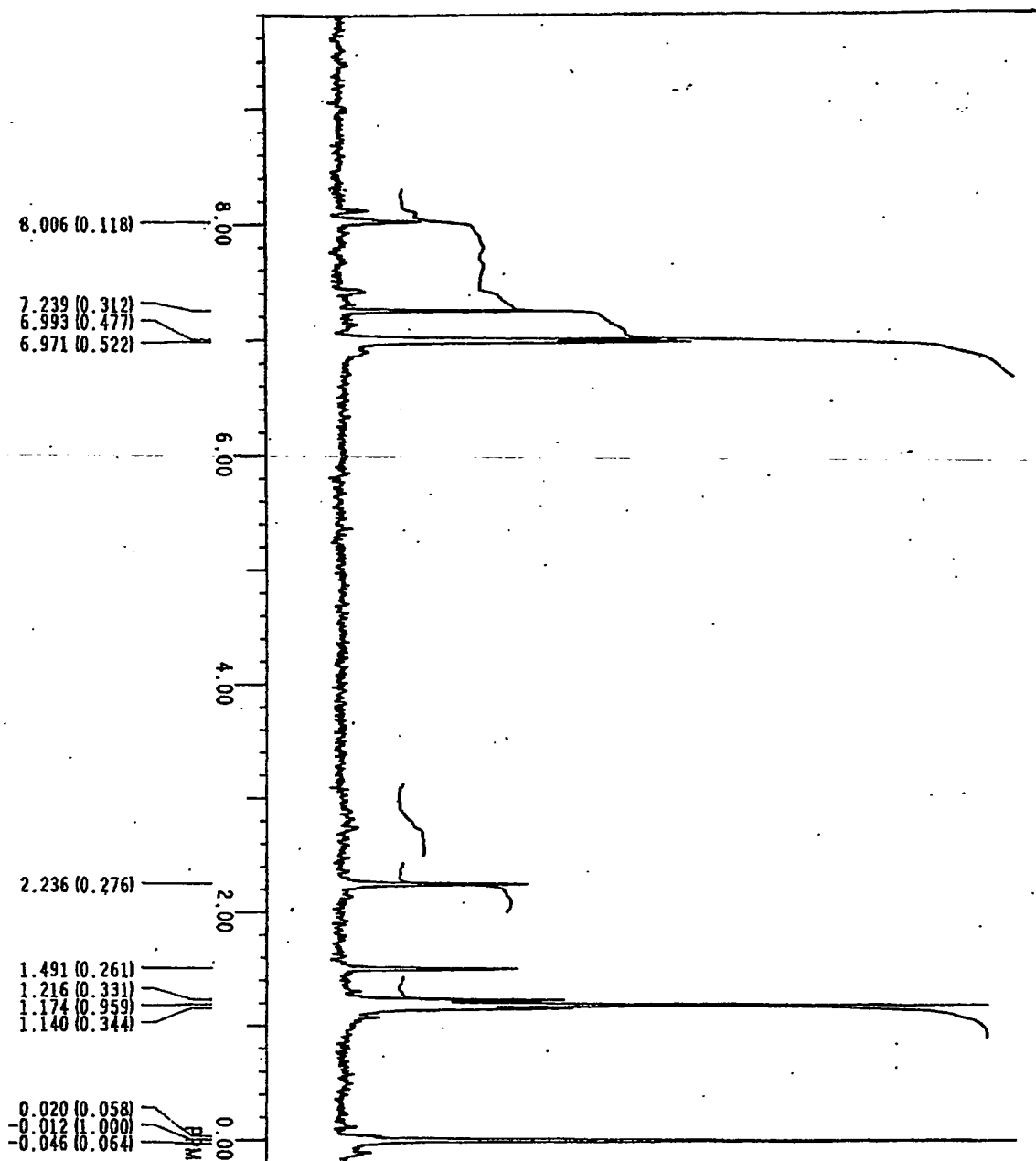




【図 3】



【図 4】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光輝度及び発光効率が高く、寿命が長い有機エレクトロルミネッセンス素子及びそれを実現する新規な芳香族アミン誘導体を提供する。

【解決手段】 置換アントラセン構造と置換基を有するベンゼン環で置換されたアミン構造が連結した特定構造を有する芳香族アミン誘導体、及び陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記芳香族アミン誘導体を単独又は混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 0 6 2 3 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 8 3 6 4 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

氏 名

出光興産株式会社